

PRODUCTION OF POLYETHYLENE

Patent Number: JP58132009
Publication date: 1983-08-06
Inventor(s): YONAIYAMA RIKIO; others: 02
Applicant(s): CHISSO KK
Requested Patent: ☐ JP58132009
Application Number: JP19820014562 19820201
Priority Number(s):
IPC Classification: C08F10/02; C08F2/06; C08F4/62
EC Classification:
Equivalents: JP1012293B, JP1528994C

Abstract

PURPOSE: To obtain polyethylene in good efficiency, by reacting a solid product obtained from a trivalent metal halide, etc., with a polysiloxane and a specified transition metal compound, combining the resulting reaction product with an organoaluminum compound and employing the composition as the catalyst.

CONSTITUTION: A solid product obtained by the reaction between a trivalent metal halide and a bivalent metal compound is reacted with a polysiloxane and two kinds of transition metal compounds each selected from the class consisting of a halogen-containing Group IVa or Va transition metal compound and a halogen-free Group IVa or Va transition metal compound. The produced solid product is combined with an organoaluminum compound to form a catalyst. Ethylene is polymerized in the presence of both the catalyst and an inert solvent, the slurry containing the formed polyethylene is discharged and the vapor portion and the solvent portion are circulated into the polymerization system.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—132009

⑤ Int. Cl.³

C 08 F 10/02

2/06

4/62

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

7823—4 J

7102—4 J

7445—4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983)8月6日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 15 頁)

⑭ ポリエチレンの製造方法

⑮ 特 願 昭57—14562

⑯ 出 願 昭57(1982)2月1日

⑰ 発 明 者 米内山力男
市原市椎津2585番地516号

⑱ 発 明 者 増田純

市原市辰巳台東2丁目17番地

⑲ 発 明 者 広田篤

市原市二日市場633番地

⑳ 出 願 人 チッソ株式会社

大阪市北区中之島3丁目6番32号

㉑ 代 理 人 弁理士 佐々井弥太郎 外1名

明 細 書

1 発明の名称

ポリエチレンの製造方法

2 特許請求の範囲

- (1) 3価金属ハロゲン化合物と2価金属の水酸化物、酸化物、炭酸化物、これらを含む複塩、または2価金属化合物の水和物とを反応させて得られる固体生成物(1)と、ポリシロキサンと、第4族または第5族の遷移金属化合物とから調製した遷移金属化合物を担持させた最終の固体生成物と有機アルミニウム化合物とを組み合わせて得られる触媒を用いてエチレンを重合させてポリエチレンを製造する方法において、最終の固体生成物として、ポリシロキサンの存在下において、固体生成物(1)と(A群)ハロゲン含有した第4族または第5族の遷移金属化合物(以下ハロゲン含有遷移金属化合物という)および(B群)ハロゲン含有しない第4族または第5族の遷移金属化合物(以下ハロゲン非含有遷移

金属化合物という)のそれぞれの群より少なくとも1種選ばれた少なくとも2種の遷移金属化合物とを反応させることにより得られる固体生成物(1)を用い、不活性溶剤の存在下に連続的に懸濁重合をおこない、得られたポリエチレンを含むスラリーの一部を連続的にとり出し重合系外で気体状部分、溶剤部分およびポリエチレン部分に分離し、該気体状部分および溶剤部分を重合系に循環させることを特徴とするポリエチレンの製造方法。

- (2) ハロゲン含有遷移金属化合物は、チタンまたはバナジウムのハライド、オキシハライド、アルコキシハライド、またはアセトキシハライドである特許請求の範囲第(1)項に記載の製造方法。
- (3) ハロゲン非含有遷移金属化合物は、チタンまたはバナジウムのアルコキシドである特許請求の範囲第(1)項に記載の製造方法。
- (4) ハロゲン非含有遷移金属化合物は、オルトチタン酸テトラアルキル(テトラアルコキシチ

- タン)またはバナジルトリアルコラートである特許請求の範囲第(1)項に記載の製造方法。
- (5) スラリー中のポリエチレン濃度を50重量%以下5重量%以上に保持することを特徴とする特許請求の範囲第(1)項の製造方法。
- (6) ポリエチレンを含むスラリーを遠心分離法により溶剤部分と僅潤ケーキに分離し、分離された溶剤部分を重合系に循環させる特許請求の範囲第(1)項の製造方法。
- (7) 僅潤ケーキを気流乾燥させて溶剤蒸気とドライパウダーに分離し、分離された溶剤蒸気中の溶剤を凝縮させて液化し重合系に循環させる特許請求の範囲第(6)項の製造方法。
- (8) 循環させる溶媒中の有機アルミニウム化合物で不足する分の有機アルミニウム化合物を新たに重合系内に供給する特許請求の範囲第(1)項の製造方法。
- (9) 循環させる気体部分中の水素ガスでは不足する分の水素ガスを新たに重合系内に供給する特許請求の範囲第(1)項の製造方法。

リニール試薬などの有機マグネシウムハロゲン化物、マグネシウムエトキシドのごとき有機マグネシウム化合物、あるいは、アルミナ、シリカアルミナなどのマグネシウム以外の化合物が使用されていることは公知である。

それに対し、本発明者らは、それらの担体とは本質的に異なる、塩化アルミニウムなどの3価金属ハロゲン化物と水酸化マグネシウムなどの2価金属化合物の化学反応により生成した複雑な組成の化合物を担体として使用することにより、触媒効率を高め、触媒除去工程の省略を可能ならしめる方法を開発してきた。たとえば特開昭54-116078号若しくは特開昭54-113687号(以下これらを先の発明と言うことがある。)では、ポリシロキサンが存在下に、上述の担体に第4族または第5族の遷移金属化合物を反応させて調製した固体生成物を用いることを特徴としているが、さらに重合体収率を向上させることが望まれる。また、一方特開昭55-5931号や特開昭55

3 発明の詳細な説明

本発明はポリエチレンの製造方法に関する。更に詳しくは本発明は、新規なチーグラ-系触媒を用いて溶剤循環法によりエチレンを重合させる該製造方法に関する。

以下、本発明においてエチレンの重合または重合体とは、エチレンの単独重合または単独重合体の他に、エチレンと共重合し得る他の α -オレフィンとの共重合または共重合体を言めるものとし、エチレンの単独重合体および共重合体をポリエチレンと総称することにする。

近年、チーグラ-型担持触媒を用いてポリエチレンを製造する技術が普及しているが、これは主に、触媒の利用効率を高め、触媒除去工程を省略し、製造プロセスの簡略化を可能にしたことに基づいている。しかし、なお一層触媒の利用効率を高め、より経済的なポリエチレンの製造方法の追究が継続されている。

チーグラ-型担持触媒の担体としては、すでに無水塩化マグネシウムまたはその変成物、グ

-12165号では、先願発明に開示された最終固体生成物にさらに、ハロゲンを含む第4族または第5族の遷移金属化合物およびハロゲンを含むしない第4族または第5族の遷移金属化合物を反応させて調製した固体生成物を用いることを特徴としているが、その触媒を使用して得られた重合物は、分子量分布のきわめて広いものである。本発明者らは、先の発明の改良について種々研究を重ねた結果、遷移金属化合物の選択と組合せ、およびその反応を工夫することにより、重合体収率が著しく向上することを見出し、特開昭55-119387号(以下先願発明という)として出願した。

先願発明は、優れた形状の重合体で、分子量分布の狭いポリエチレンを製造するに際し、重合体収率を従来の方法より一層高めることを目的とするものである。

先願発明は、3価金属ハロゲン化物と2価金属の水酸化物、酸化物、炭酸化物、これらを含む複塩、または2価金属化合物の水和物とを反

応させて得られる固体生成物(1)と、ポリシロキサンと、第4族または第5族の遷移金属化合物とから調製した遷移金属化合物を担持させた最終の固体生成物と有機アルミニウム化合物とを組み合わせて得られる触媒を用いてエチレンを重合させてポリエチレンを製造する方法において、最終の固体生成物として、ポリシロキサンの存在下において、固体生成物(1)と(A群)ハロゲン含有した第4族または第5族の遷移金属化合物(以下ハロゲン含有遷移金属化合物という)および(B群)ハロゲン含有しない第4族または第5族の遷移金属化合物(以下ハロゲン非含有遷移金属化合物という)のそれぞれの群より少なくとも1種選ばれた少なくとも2種の遷移金属化合物を反応させることにより得られる固体生成物(1)を用いることを特徴とするポリエチレンの製造方法である。

他方、チーグラー型触媒を用いて不活性溶剤(以下単に溶剤という)の存在下にエチレンを懸濁重合させるに際し、懸濁重合により得られ

たスラリーからポリエチレンを分離し、分離された溶剤部分(註 液体残滓)を重合系に循環する方法については、特公昭33-8544号により公知である。しかしながら溶剤循環によるエチレンの懸濁重合方法では、該循環溶剤中の有機アルミニウム化合物の他に新に相当量の有機アルミニウム化合物を添加しても、溶剤非循環の場合より、遷移金属触媒成分当りのポリエチレン収量(註 いわゆる“重合活性”)の著しい低下を避けることができない。その反面エチレンの懸濁重合において溶剤を循環使用することにより、他に不利な結果を招くことがなければ溶剤の消費量および回収コストは大巾に減少し、ポリエチレンの製造コストの著しい低減を招きうるのみでなく、溶剤の回収精製装置が不要となり、若しくは極度に簡略化されうるから、それらの総合的利益は極めて大きい。エチレンの気相重合法の採用はその一つの解決法である。しかし、気相重合法は重合熱の除去および流動化のため大量のエチレンガスの循環

を必要とする不利が伴う。

本発明者等は、溶剤循環法の採用に伴う前述の欠点のない重合法につき鋭意研究を続けて来た。そしてその結果、意外にも先願発明に用いた固体生成物(1)と有機アルミニウム化合物を組合せた触媒を用いてエチレンの懸濁重合を行うときには溶剤非循環の場合より著しく、重合活性が向上し、かつ得られたポリエチレンの物性は損なわれないのみならず、ポリエチレンの溶融流動性も顕著に向上することを知つて本発明を完成した。

以上の記述から明らかなように本発明の目的は、先願発明の一種の拡張若しくは改良方法の提供にあり、より具体的には、遷移金属触媒成分単位量当りのポリエチレン収量が溶剤非循環の場合より著しく高い懸濁重合によるポリエチレンの製造方法を提供するにある。他の目的は溶融流動性が高くしたがって成型加工の能率的実施が可能なポリエチレンを提供するにある。

本発明は、下記(1)ないし(9)の構成を有する。

(1) 3価金属ハロゲン化物と2価金属の水酸化物、酸化物、炭酸化物、これらを含む複塩、または2価金属化合物の水和物とを反応させて得られる固体生成物(1)と、ポリシロキサンと、第4族または第5族の遷移金属化合物とから調製した遷移金属化合物を担持させた最終の固体生成物と有機アルミニウム化合物とを組み合わせて得られる触媒を用いてエチレンを重合させてポリエチレンを製造する方法において、最終の固体生成物として、ポリシロキサンの存在下において、固体生成物(1)と(A群)ハロゲン含有した第4族または第5族の遷移金属化合物(以下ハロゲン含有遷移金属化合物という)および(B群)ハロゲン含有しない第4族または第5族の遷移金属化合物(以下ハロゲン非含有遷移金属化合物という)のそれぞれの群より少なくとも1種選ばれた少なくとも2種の遷移金属化合物とを反応させることにより得られる固体生成物(1)を用い、不活性溶剤の存在下に

- 連続的に懸濁重合をおこない、得られたポリエチレンを含むスラリーの一部を連続的にとり出し重合系外で気体状部分、溶剤部分およびポリエチレン部分に分離し、該気体状部分および該溶剤部分を重合系に循環させることを特徴とするポリエチレンの製造方法。
- (2) ハロゲン含有遷移金属化合物は、チタンまたはバナジウムのハライド、オキシハライド、アルコキシハライド、またはアセトキシハライドである前記第(1)項に記載の製造方法。
- (3) ハロゲン非含有遷移金属化合物は、チタンまたはバナジウムのアルコキシドである前記第(1)項に記載の製造方法。
- (4) ハロゲン非含有遷移金属化合物は、オルトチタン酸テトラアルキル(テトラアルコキシチタン)またはバナジルトリアルコラートである前記第(1)項に記載の製造方法。
- (5) スラリー中のポリエチレン濃度を50重量%以下5重量%以上に保持することを特徴とする前記(1)項の製造方法。

$\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ のような水酸化物、 MgO , CaO , ZnO , MnO のような酸化物、 MgAl_2O_4 , Mg_2SiO_4 , Mg_3MnO_8 のような2価金属を含む複酸化物、 MgCO_3 , MnCO_3 , CaCO_3 のような炭酸化物、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{KMgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ のようなハロゲン化物水和物、 $3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ のような酸化物とハロゲン化物を含む複塩の水和物、 $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のような2価金属の酸化物を含む複塩の水和物、 $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ のような炭酸化物と水酸化物の複塩の水和物、および、 $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ のような2価金属を含む水酸化炭酸化物の水和物などがあげられる。

固体生成物(1)は、3価金属ハロゲン化物と2価金属化合物とを反応させて得られる。この反応をさせるためには、あらかじめボールミルでは5~100時間、振動ミルでは1~10時間混合、粉碎を行ない、十分に混合した後、加熱反応させることが好ましいが、混合、粉碎しな

(6) ポリエチレンを含むスラリーを遠心分離法により溶剤部分と湿潤ケーキに分離し、分離された溶剤部分を重合系に循環させる前記第(1)項の製造方法。

(7) 湿潤ケーキを気流乾燥させて溶剤蒸気とドライパウダーに分離し、分離された溶剤蒸気中の溶剤を凝縮させて液化し重合系に循環させる前記第(6)項の製造方法。

(8) 循環させる溶媒中の有機アルミニウム化合物で不足する分の有機アルミニウム化合物を新に重合系内に供給する前記第(1)項の製造方法。

(9) 循環させる気体部分中の水素ガスでは不足する分の水素ガスを新に重合系内に供給する前記第(1)項の製造方法。

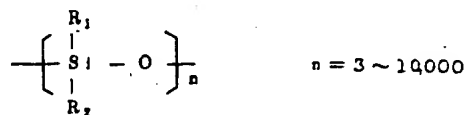
以下本発明の構成および効果につき詳細に説明する。

3価金属ハロゲン化物としては、三塩化アルミニウム(無水)、三塩化鉄(無水)が示される。

2価金属化合物としては、たとえば、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、

が加熱反応させることも可能である。3価ハロゲン化物と2価金属化合物の混合割合は、3価金属に対する2価金属の原子比によつて示すと、通常0.05~20で十分であり好ましくは0.1~10の範囲である。反応温度は通常20~500℃、好ましくは50~300℃である。反応時間は30分~50時間が適し、反応温度が低い場合は長時間反応させ、未反応の3価金属ハロゲン化物が残らないように反応を行なわせ、得られた固体生成物を固体生成物(1)とする。

ポリシロキサンとしては、一般式



で表わされる鎖状または環状のシロキサン重合体であり、各Rはケイ素に結合しうる同種または異種の残基を表わすが、中でも、水素、アルキル基、アリール基などの炭化水素残基、ハロゲン、アルコキシ基またはアリールオキシ基、脂肪酸残基などの1種から成るもの、またはこ

これらの2種以上が種々の比率で分子内で結合しているものなどが用いられる。

ポリシロキサンとして通常用いられるものとして、オクタメチルトリシロキサン $\text{CH}_3(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、ジフェニルオクタメチルトetraシロキサン $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ などの鎖状低級重合体、オクタエチルシクロテトラシロキサン $(\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O})_4$ 、ヘキサフェニルシクロトリシロキサン $(\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O})_3$ などの環状重合体、シメチルポリシロキサン $(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_n$ 、メチルエチルポリシロキサン $(\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O})_n$ 、メチルフェニルポリシロキサン $(\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O})_n$ などの鎖状重合体、メチル水素ポリシロキサン $(\text{SiH}(\text{CH}_3)\text{O})_n$ 、フェニル水素ポリシロキサン $(\text{SiH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O})_n$ などの鎖状アルキル水素ポリシロキサン重合体、鎖状アリアル水素ポリシロキサン重合体などの他に、クロルメチルポリシロキサン $(\text{SiCl}(\text{CH}_3)\text{O})_n$ 、メチルエトキシポリシロキサン $(\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{O})_n$ 、クロルメトキシポリシロキサン $(\text{SiCl}(\text{CH}_3\text{O})\text{O})_n$ 、メチルアセトキシポリシロキサン $(\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CO}_2)\text{O})_n$

フエトキシチタン)、オルトチタン酸テトライソプロピロピル(テトライソプロボキシチタン)、オルトチタン酸テトラローブチル(テトラノブトキシチタン)などのオルトチタン酸テトラアルキル(テトラアルコキシチタン)、バナジルトリエチラート、バナジルトリイソプロピラート、バナジルトリローブチラートなどのバナジルトリアルコラートなど、他にポリチタン酸エステルを用いることができる。このものは一般式 $\text{RO}-(\text{Ti}(\text{OR})_2-\text{O})_m-\text{R}$ で表わすことができ、 m は2以上の整数、好ましくは2~10、 R はアルキル基、アリアル基、またはアラルキル基を示し、すべての R が同一種類の基である必要はなく、混在してもよい。 R の炭素数は1~10が好ましいが、特に制限されるものではない。具体的には、ポリチタン酸メチル、ポリチタン酸エチル、ポリチタン酸イソプロピル、ポリチタン酸ローブチル、ポリチタン酸ローヘキシルなどである。一般式中でアルコキシ基の一部が水酸基であつてもよい。

などの鎖状ポリシロキサンがあげられる。用いるポリシロキサンは液状であることが望ましく、粘度(25℃)は10~10000センチストークスが適し、好ましくは10~1000センチストークスである。

(A群)のハロゲン含有遷移金属化合物としては、チタン、バナジウムのハライド、オキシハライド、アルコキシハライド、アセトキシハライドなどの化合物であり、たとえば、四塩化チタン、四臭化チタン、トリクロルモノイソプロボキシチタン、ジクロルジイソプロボキシチタン、モノクロルトリイソプロボキシチタン、トリクロルモノブトキシチタン、ジクロルジブトキシチタン、トリクロルモノエトキシチタン、四塩化バナジウム、オキシ三塩化バナジウムなどがあげられるが、四塩化チタンが最も好ましい。

(B群)のハロゲン非含有遷移金属化合物としては、チタン、バナジウムのアルコキシド、たとえば、オルトチタン酸テトラエチル(テト

固体生成物(I)は、固体生成物(II)、ポリシロキサン、(A群)遷移金属化合物および(B群)遷移金属化合物の混合によつて得られるが、その混合の態様は、窒素雰囲気下において、いかなる順序でもよいが、ポリシロキサンと遷移金属化合物の混合物に固体生成物(I)を添加するのが好ましい。混合は-50℃~+30℃が適当であるが、好ましくは-20℃~+20℃である。その際、溶媒の有無に制限はない。

固体生成物(I)、ポリシロキサン、(A群)および(B群)遷移金属化合物の混合割合は、固体生成物(II)100gに対し、ポリシロキサンは10~1000g、好ましくは20~1000g、遷移金属化合物の総重量((A群)と(B群)の和)は10~1000g、好ましくは30~1000gであつて、かつ、ポリシロキサン100gに対して遷移金属化合物の総重量は、10~1000g、好ましくは30~500gである。

(A群)(B群)各遷移金属化合物の使用量

(一つの群より2種以上使用する場合はその合計量の割合は、(A群)の(B群)に対する重量比にして0.5~30、好ましくは1~20である。

混合後は攪拌しながら40℃~300℃、好ましくは50℃~200℃で10分~50時間、好ましくは10分~30時間反応させる。

固体生成物(II)、ポリシロキサン、および遷移金属化合物の混合、およびそれらの反応にあたって、溶媒を用いることは必ずしも必要ではないが、均一に反応させることが好ましいので、あらかじめ任意のまたはすべての上記成分を溶媒に溶解または分散させておいて混合して良い。溶媒の使用量の合計は、上記各成分合計量の約10倍(重量)以下で十分である。

用いる溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメンなどの芳香族炭化水素、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、トリクロルベンゼンなどの

ハロゲン化芳香族炭化水素、四塩化炭素、クロホルム、ジクロルエタン、トリクロルエチレン、テトラクロルエチレン、四臭化炭素などのハロゲン化炭化水素などがあげられる。

上記反応終了後は、常法にしたがい分別し、脂肪族炭化水素または芳香族炭化水素等の溶媒を使い、常温、好ましくは60℃以上にて、未反応遷移金属化合物およびポリシロキサンが検出されなくなるまで洗浄を繰返し、乾燥して、固体生成物(II)を得る。

本発明の製造方法の触媒は、上記固体生成物(II)と有機アルミニウム化合物とを組合せて得られる。有機アルミニウム化合物としては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリドなどのジアルキルアルミニウムモノハライド、エチルアルミニウムセスキクロリドなど、他に、モノエトキシジエチルアルミニウム、ジエトキシモノエチルアルミニウムなどの

アルコキシアルキルアルミニウムがある。

かくして得られた触媒は、ポリエチレンの製造に用いられる。エチレンの共重合用α-オレフィンとしては、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1などの直鎖状モノオレフィン、4-メチルペンテン-1などの分岐状モノオレフィン、ブタジエンなどのジオレフィンなどがあげられる。

重合反応は、通常ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカンなどの炭化水素溶剤中で実施される。重合温度は30℃~150℃、好ましくは60~120℃、重合圧力は常圧~50kg/cm²、好ましくは5~40kg/cm²で実施される。重合時には、重合系に水素の適量を添加し、分子量の調節を行なうことができる。

本発明の方法においては、不活性溶媒および未反応エチレン、水素および有機アルミニウム化合物を循環させるために重合系内のスラリーの一部を連続的にとり出す。以下この循環に係る重合工程につき図面によつて説明する。

図は、本発明の一実施態様を示す重合方法に係る重合装置のフローチャートである。先づ本発明に係る不活性溶剤の存在下におけるエチレンの連続的懸濁重合はつぎのように行う。攪拌機および重合反応熱除去用ジャケットを有する重合器7に配管1ないし6から、それぞれ溶剤で希釈された固体生成物(II)、溶剤で希釈された有機アルミニウム化合物、補給用溶剤、水素、エチレンおよびエチレン以外のα-オレフィン(註 共重合の場合)の所定量が供給される。重合温度に昇温維持され、所定の重合圧力および水素分圧を維持することより、器内のスラリー濃度(ポリエチレン部分/全スラリー)は次第に上昇するが、次のスラリー抜出しと溶剤およびエチレン等の新規補給により、器内のスラリー濃度を50重量%以下好ましくは5~50重量%に維持する。最も好ましい該濃度は、25~45重量%である。50重量%未満では、製造能力が著しく低下し、50重量%を超えると運転管理が困難となり、品質の変動が生じあ

い。

所定スラリー濃度に達した重合器7内のポリエチレンを含むスラリーの一部は、抽出配管に設置されたコントロールバルブ8によつて連続的にフラッシュドラム9にとり出される。該ドラム内で减压された前記スラリーから気体状部分すなわちエチレンと水素が分離されこれらは、エチレンおよび水素循環配管10により重合器7へ戻される(配管10に必要なブローは図示を省略してある)。該フラッシュドラム内で処理される前記スラリーの停留時間および温度は限定されないが、通常5分ないし1時間および20℃～70℃である。エチレン及び水素を分離された前記スラリーは、ポンプ11を有する抽出配管で次の遠心分離器12に送られ、ここで連続的に溶剤部分とポリエチレン部分(湿潤ケーキ)に分離される。溶剤部分には溶剤のほか、重合に使用した有機アルミニウム化合物の大部分と少量の可溶性低分子重合体(註 いわゆるポリエチレンワックス)を含む。この部

分は全量配管13を経てポンプ14により重合器7へ循環されるが、運転上の必要に応じてはその一部または全量を配管15から抜き出してよい。他方、分離された湿潤ケーキは、大部分ポリエチレンからなり、少量の溶剤、それぞれ極めて少量の固体生成物(I)、有機アルミニウム化合物および可溶性低分子重合体からなる。この部分は、遠心分離器12に直結された不活性ガス加熱器23、配管24、16および18からなる気流乾燥装置によつて加熱窒素ガスに湿潤ケーキを気流乾燥配管16中で接触させることにより乾燥され、同装置に直結されたサイクロン17により、乾燥ポリエチレン粉末(註 ドライパウダー)と溶剤蒸気(註 窒素で希釈されている)に分けられる。サイクロン17により取得された乾燥ポリエチレン粉末(註 固体生成物(II)、有機アルミニウム化合物と可溶性低分子重合体を含む)は、ポリエチレン取得配管22を経て取得され、必要な公知の触媒不活性化工程、造粒工程に送られペレット化される。

一方、溶剤蒸気は配管18を経て予めスクラバー19で冷却された溶剤(註 20は溶剤冷却器)と向流冷却させ、溶剤蒸気中の溶剤を凝縮分離し、分離された窒素ガスは再度不活性ガス加熱器23に送られる。

以上の方法において遠心分離器12によつて分離回収される溶剤および溶剤中の有機アルミニウム化合物は、前述のバルブ8を経て抜き出されたスラリー中に含まれる部分のそれぞれ60～90重量%であり、スクラバー19で捕集される溶剤は同じく30～50重量%である。したがつて重合系において循環のみでは不足する分の溶剤および有機アルミニウム化合物は、前述の配管3および2から重合器7へ連続的に補給する。他方、主触媒成分である固体生成物(I)は一回の使用によりその全量がポリエチレン製品に持去られるから、前述の配管1から必要な全量を常時補給しなければならない。

本発明の方法の公知方法に対する特徴的效果はつぎの通りである。すなわち公知方法による

溶剤循環は、溶剤回収コストの低減と有機アルミニウム化合物の使用量の節約を目的とするが、本発明では、これらの効果は勿論、製造目的物であるポリエチレン自体に関して次の三つの作用効果が得られる。その第一は、触媒成分単位量当りのポリエチレン収量が飛躍的に向上することであり、その第二は、得られるポリエチレンの熔融流れ性が向上することであり、その第三は、本発明に使用する触媒に特有の効果であるポリエチレンの高嵩比重性を維持できることである。この第三の効果は、重合器内での高スラリー濃度による長期かつ安定な連続運転を可能にするので極めて重要な効果である。その他の効果としては、回収溶剤の循環割合に制限のないことがあげられる。すなわち、本発明に係る回収溶剤には、触媒の重合活性を低下させたり、その他重合器内でのエチレンの重合に支障をおよぼす有害物質を全く含まないのである。

以下実施例、比較例および参考例により本発明を説明する。これらにおいて用いられている

用語の意義はつぎの通りである。

MI: マルトインデックス ASTM D-1238

(190℃、荷重216g、 η /10分単位)

PR: フローレシオ、前記MI (荷重216g)

とMI (荷重108g)との比をいい、

樹脂の熔融流れ性の尺度であり、高い程流れがよい。

EP: 重合活性の尺度であり、重合体(η)/〔遷移金属触媒成分(η) \times 平均滞留時間(hr) \times α -オレフィン圧(g/cm²)〕

BD: かさ比重

引張強度: JIS Z1533-1970による単位
 η /デニール

対照例 1

(1) 固体生成物(1)の製造

水酸化マグネシウム5.0gと三塩化アルミニウム(無水)1.2gをあらかじめ容量60ℓの振動ミル中で2時間室温で混合粉碎したのち内容物を容量30ℓの焼成反応器に移し、150℃で5時間反応させた。その後冷却し

る。

(3) ポリエチレンの製造

~~第3~~図に示す連続重合装置を用いてエチレンの単独重合を行なった。ただし重合器7に供給する溶剤は、精製されたn-ヘキサンののみを用い、重合後分離されたn-ヘキサンは、重合器7に循環させることなく全量系外に抜き出した。内容積100ℓの重合器7に配管1から固体生成物(1)0.160g/hrを含むn-ヘキサンスラリーを、配管2からトリエチルアルミニウム0.80g/hrを含むn-ヘキサン溶液を配管3からn-ヘキサンを供給してn-ヘキサンの供給量が1.8g/hrとなるようにした。また、配管5からエチレンを1.0g/hr、配管4から水を供給して最終的に得られるポリエチレン粉末のマルティンデックスが0.7~0.9となるよう供給する水量を調節(註 水量およびエチレンは配管10から循環)しつつ重合温度80℃、全圧1.4g/cm²で72時間連続重合を行なった。

た反応物を再度振動ミルに移して微粉碎し固体生成物(1)1.5gを得た。

(2) 固体生成物(1)の製造

容量100ℓの攪拌機付反応器に、攪拌下にトルエン20ℓ、鎖状シメチルポリシロキサン(粘度100センチストークス)10g、四塩化チタン9.0gおよびオルトチタン酸テトラブチル4.0gを加えて室温で混合し、ついで固体生成物(1)1.0gを加えた後80℃に昇温し3時間反応させた。反応終了後、反応混合物を濾過装置で濾過し、濾過液の固体生成物をヘキサン80ℓを用いて洗浄液中に未反応チタン化合物および未反応ポリシロキサンが検出されなくなるまで洗浄と濾過をくり返した。洗浄後の固体生成物について減圧乾燥して固体生成物(1)を得た。固体生成物(1)1g中のチタン原子の含有量は5.5mgであつた。

以上の(1)および(2)の操作はすべて水分を含まない窒素ガス雰囲気下でおこなつた。以下の対照例、実施例および比較例においても同様であ

重合器7内で一定濃度に達した重合スラリーは、調節弁8によつてフラッシュドラム9に連続的に抜き出された。フラッシュドラム9で分離された未反応エチレンと水素は前述のように重合器7に循環された。フラッシュドラム9からのポリエチレンスラリーはポンプ11によつて遠心分離機12に導入され、湿潤ケーキ部分とn-ヘキサン部分に分離された。湿潤ケーキは約100℃の加熱窒素ガスと接触させ、配管16中で気流乾燥され、サイクロン17によつて乾燥ポリエチレン粉末が配管22から9.8g/hrで得られた。このポリエチレン粉末は、別途公知の触媒失活処理を行なつて後述の物性測定に供した。

以上のようにして得られたポリエチレン粉末は、MI 0.80、PR 9.8、BD 0.47であつた。またEPは3060であつた。つぎに上述のポリエチレン粉末50gに、2,6-ジ-第3級-ブチル-パラクレゾール25g及びカルシウムステアレート100gを混合し

公知方法に従つてペレットとした。このペレットを口径65mmの押出し機を用いて内径2mmのノズルから押出し、さらにこれを10倍に延伸したモノフィラメントについて引張強度を測定したところ8.0g/デニルであつた。また、前記押出し時における押出し機の負荷電流は77アンペアであつた。主要製造条件の一部と結果を第1表に示した。

実施例1

循環開始後の循環用溶剤として遠心分離機12で分離されたn-ヘキサン(註 トリエチルアルミニウム2.40g/hrを含む)とスクラパー19で凝縮吸収されたn-ヘキサン(註 合計15.0g/hr、夫々配管13および21と共にポンプ14および配管15を経由)を重合器7に循環し、配管1、2および3からの精製n-ヘキサン3g/hrを同じく供給し、かつ、固体生成物(II)の供給量を0.100g/hr、トリエチルアルミニウムの新規供給量を0.80g/hrとする以外は対照例1と同様にしてポリエチ

レンの製造を行なつた。配管21から9.9g/hrでポリエチレンの粉末がとり出され、重合機内の重合条件を安定させるのに必要な固体生成物(II)の供給量は前述のように0.100g/hrであり、Epは4950となり、対照例1に較べて重合活性が著しく向上した。さらに、得られたポリエチレン粉末はMI0.81、FR15.0、BD0.47であり、対照例1と同様にして得た押出しモノフィラメントの引張強度は8.0g/デニル、押出し機の負荷電流は68アンペアであつた。以上のように本例を対照例1と比較すると成形品の強度を維持しつつ、併せてFRが向上し、また負荷電流の低下にみられるように溶融時の流れ性が向上している。主要製造条件と結果を第1表に示した。

対照例2、3

第1表に示すようにそれぞれトリエチルアルミニウムの供給量(g/hr)を変化させた以外は対照例1と同様にn-ヘキサンの循環を行なうことなくポリエチレンの製造を行なつた。主

要製造条件と結果を第1表に示した。

実施例2、3

重合溶剤の一部として循環n-ヘキサン(註 遠心分離機12およびスクラパー19で回収されたもの)をトリエチルアルミニウムの一部として遠心分離機12で回収されたn-ヘキサンに含まれるものを使用する以外は対照例2と同様にして実施例2を対照例3と同様にして実施例3を行なつた。主要製造条件と結果を第1表に示した。

対照例4

対照例1の「(3)ポリエチレンの製造」においてエチレンの供給量を9.7g/hrとし、別途配管6からブテン-1を0.3g/hr供給する以外は対照例1と同様に実施した。主要製造条件と結果を第1表に示した。

実施例4

重合溶剤の一部として循環n-ヘキサンを、トリエチルアルミニウムの一部として遠心分離機12で回収されたn-ヘキサンに含まれるも

のを使用する以外は対照例4と同様に実施した。主要製造条件と結果を第1表に示した。

第1表-1 重合条件と結果(一部)

例	(重合) 循環 条件				結 果	
	n-C ₆ 供給量 (g/hr)		TEA供給量 (g/hr)		PE収量 g/hr	Ep
	精製	循環	新規	循環		
対 1	180	00	080	00	28	3060
実 1	30	160	080	240	29	4950
対 2	180	00	02	00	28	2250
実 2	30	150	02	06	29	4630
対 3	180	00	032	00	28	2800
実 3	80	100	032	048	29	4790
対 4	180	00	080	00	28	2990
実 4	30	150	020	060	29	4600

註 対:対照例、実:実施例、n-C₆:n-ヘキサン、

TEA:トリエチルアルミニウム、

PE:ポリエチレン

第1表-2 重合結果(一部)

例	PE10%当使用量		PE粉末物性			MONOFIL評価	
	n-C ₈ %	TEA %	MI	PR	BD	押出機 負荷	引張 強度
対1	1837	082	080	88	047	77	80
実1	303	081	081	150	047	68	80
対2	1837	020	075	100	045	80	83
実2	303	020	078	148	046	69	81
対3	1837	033	077	100	046	79	81
実3	808	032	080	130	047	73	81
対4	1837	082	081	87	046	76	82
実4	303	020	080	147	046	67	83

註 対、実、n-C₈、TEA、PEの意味は上表と同じ。

MONOFIL ; モノフィラメント。

* ; アンペア、** ; 度/デニール

第1表に明らかなように、n-ヘキサンとトリエチルアルミニウムの大部分(註 n-ヘキサンの約83%、トリエチルアルミニウムの約75%)を循環した実施例1~3では、使用するトリエチルアルミニウム量の如何に拘らず、

いる(註 後述実施例5~7、対照例5~7参照)。

比較例1-A

対照例1(2)固体生成物(II)の製造においてオルトチタン酸テトラブチルを用いない以外は同様にして固体生成物(II)に相当する最終固体生成物を得た。固体生成物(II)に代えてこの最終固体生成物を用いる以外は、対照例1と同様にポリエチレンの製造を行なった。主要製造条件と結果を第2表に示した。

比較例1-B

比較例1-Aと同様にして得た最終固体生成物を使用し、重合溶媒の一部として循環n-ヘキサンを、トリエチルアルミニウムの一部として遠心分離機12で回収されたn-ヘキサンに含まれるものを使用する以外は、比較例1-Aと同様に実施した。本例は、固体生成物(II)に代えて最終固体生成物を使用した以外は実施例1と同様にn-ヘキサンおよびトリエチルアルミニウムの循環を行なった例である。主要製造条

件と結果を第2表に示した。

夫々対応する対照例より大巾にE_pが増加している。この事実をPE収量でみると実施例、対照例共に夫々装置能力をフルに活用しているためこの面では差異があらわれてないが、対照例は“PE10%当りn-ヘキサン使用量”が実施例の約6倍という大差となつてあらわれており、得られたポリエチレンのMI及びBDにも差異はない。その上得られたポリエチレンの熔融流動性の一指標である押出機負荷が約10%前後低下している。また、実施例1~3は、対照例1~3に較べて重合系内に存在するトリエチルアルミニウム濃度が高くなっているから、E_pの向上は、主としてその効果によるのではないかという考察をする余地があるが、エチレンとブテン-1を共重合させた(実施例4-対照例4)では、重合系内のトリエチルアルミニウム濃度を同一に保持したに拘らずE_pの差異は、(実施例1~3対対照例1~3)の場合と同様に大きく、重合系内のトリエチルアルミニウムの濃度差に起因するものではないことを示して

比較例2-A

対照例1(2)固体生成物(II)の製造において鎖状ジメチルポリシロキサンを用いない以外は同様にして固体生成物(II)に相当する最終固体生成物を得た。固体生成物(II)に代えてこの最終固体生成物を用いる以外は対照例1と同様にポリエチレンの製造を行なった。主要製造条件と結果を第2表に示した。

比較例2-B

比較例2-Aと同様にして得た最終固体生成物を使用し、重合溶媒の一部として循環n-ヘキサンを、トリエチルアルミニウムの一部として遠心分離機12で回収されたn-ヘキサンに含まれるものを使用する以外は、比較例2-Aと同様に実施した。

本例は、固体生成物(II)に代えて最終固体生成物を使用した以外は実施例1と同様にn-ヘキサンおよびトリエチルアルミニウムの循環を行なった例である。主要製造条件と結果を第2表

に示した。

比較例 3-A

対照例 1“(2)固体生成物の製造”において四塩化チタンを用いない以外は同様にして固体生成物(II)に相当する最終固体生成物を得た。固体生成物(II)に代えてこの最終固体生成物を用いる以外は対照例 1 と同様にポリエチレンの製造を行なった。主要製造条件と結果を第 2 表に示した。

比較例 3-B

比較例 3-A と同様にして得た最終固体生成物を使用し、重合溶媒の一部として循環 α -ヘキサンを、トリエチルアルミニウムの一部として遠心分離機 12 で回収された α -ヘキサンに含まれるものを使用する以外は、比較例 3-A と同様に実施した。

本例は、固体生成物(II)に代えて最終固体生成物を使用した以外は実施例 1 と同様に α -ヘキサンおよびトリエチルアルミニウムの循環を行なった例である。主要製造条件と結果を第 2 表に

示した。

第 2 表-1 重合条件と結果(一部)

例	(重合) 循環 条件				結 果	
	(kg/hr)		(g/hr)		PE 収量 kg/hr	E_p
	n-C ₆ 供給量	TEA 供給量	新規	循環		
比 1 A	180	00	080	00	28	1250
“ B	30	150	020	060	29	890
比 2 A	180	00	080	00	28	300
“ B	30	150	020	060	29	210
比 3 A	180	00	080	00	28	680
“ B	30	150	020	060	29	460

註 比; 比較例、n-C₆、TEA、PE の意味は第 1 表と同じ

第 2 表-2 重合結果(一部)

例	PE 10% 当使用量		PE 粉末物性			MONOFIL 評価	
	n-C ₆	TEA	MI	FR	BD	押出機 負荷	引張** 強度
比 1 A	1837	082	079	100	046	78	7.8
“ B	303	020	077	135	045	73	6.0
比 2 A	1837	082	080	100	030	81	7.7
“ B	303	020	079	140	028	72	5.8
比 3 A	1837	082	078	101	036	78	8.0
“ B	303	020	080	143	036	70	5.8

註 比、n-C₆、TEA、PE の意味は上表と同じ

MONOFIL、*、** の意味は第 1 表-2 と同じ

第 2 表に明らかなように、本発明の固体生成物(II)と異なる最終固体生成物を用いた比較例 1-A、2-A、3-A では、対照例 1、実施例 1 のいずれよりも大巾に E_p が低下している。この理由は、主として固体生成物(II)の差異に帰せられる。しかし、比較例 1-B、2-B、3-B では、夫々対応する比較例 1-A、2-A、3-A に較べて同一の最終固体生成物を使用しながら α -ヘキサンの一部およびトリエチルアルミニウムの一部の循環をおこなったために対照例 1 対実施例 1 の場合と反対に E_p が大巾に低下している。また得られたポリエチレンの熔融物性としての押出機の負荷は下がっているものの、モノフィラメントの引張強度は著しく低下している。また、実施例 1 と比較例 1-B、2-B、3-B を対比すると製造条件の差異は、固体生成物(II)または最終固体生成物の使用のみであるに対し、 E_p のほか、BD (比較例 2-B、3-B の場合) の大巾低下をもたらしており、溶媒および有機アルミニウム化合物の循環

を E_p 等の低下をもたらすことなく可能にし反って E_p を向上させるには、本発明に係る固体生成物(II)の使用が必須であることが明確となった。

対照例 5

(1) 固体生成物(II)の製造

酸化マグネシウム 5.0 kg と三塩化アルミニウム(無水) 1.1 kg をあらかじめ容量 60 l の振動ミル中で 3 時間室温で混合粉砕したのち、内容物を容量 60 l の焼成反応器に移し、200℃で 2 時間反応させた。その後、冷却した反応物を再度振動ミルに移して微粉砕し固体生成物(II) 1.4 kg を得た。

(2) 固体生成物(II)の製造

容量 100 l の攪拌機付反応器に、攪拌下にトルエン 20 l、鎖状ノチル水素ポリシロキサン(粘度 50 センチストークス) 5 kg、四塩化チタン 9.0 kg およびオルトチタン酸テトラエチル 3.0 kg を加えて室温で混合し、同時に固体生成物(II) 1.0 kg を加えた後 110℃に

昇温し2時間反応させた。反応終了後、反応混合物を戸過装置で戸過し、戸過残の固体生成物をヘキサン80ℓを用いて洗浄液中に未反応チタン化合物および未反応ポリシロキサンが検出されなくなるまで洗浄と戸過をくり返した。洗浄後の固体生成物について減圧乾燥して固体生成物(II)を得た。固体生成物(II)1ℓ中のチタン原子の含有量は50ppmであつた。

(3) 上記(2)で得た固体生成物(II)を用いる以外は、対照例1と同様にしてポリエチレンの製造を行なつた。主要な製造条件の一部と結果を第3表に示した。

実施例5

重合溶剤として遠心分離機12で分離されたn-ヘキサン、トリエチルアルミニウムおよびスクラバー19で回収されたn-ヘキサンを循環して使用することおよび配管2から供給するトリエチルアルミニウム量を0.2ℓ/hrとする以外は、対照例5と同様にしてポリエチレンの製造を行なつた。主要な製造条件の一部と結果

洗浄液中に未反応チタン化合物および未反応ポリシロキサンが検出されなくなるまで洗浄と戸過をくり返した。洗浄後の固体生成物について減圧乾燥して固体生成物(II)を得た。固体生成物(II)1ℓ中のチタン原子の含有量は30ppmであつた。

(3) 上記(2)で得た固体生成物(II)を用いる以外は、対照例1と同様にしてポリエチレンの製造を行なつた。主要な製造条件の一部と結果を第3表に示した。

実施例6

重合溶剤として遠心分離機12で分離されたn-ヘキサン、トリエチルアルミニウムおよびスクラバー19で回収されたn-ヘキサンを循環して使用することおよび配管2から供給するトリエチルアルミニウム量を0.2ℓ/hrとする以外は対照例6と同様にしてポリエチレンの製造を行なつた。主要な製造条件の一部と結果を第3表に示した。

を第3表に示した。

対照例6

(1) 固体生成物(II)の製造

ヒドロマグネサイト ($3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 6.0ℓと三塩化鉄(無水) 9.0ℓをあらかじめ容量60ℓの振動ミル中で2時間室温で混合粉碎したのち、内容物を容量60ℓの焼成反応器に移し、300℃で1時間反応させた。その後冷却した反応物を再度振動ミルに移して微粉碎し固体生成物(II)13ℓを得た。

(2) 固体生成物(II)の製造

容量200ℓの攪拌機付反応器に、攪拌下にトルエン40ℓ、鎖状シメチルポリシロキサン(粘度100センチトックス)8.0ℓ、四塩化チタン10ℓおよびポリチタン酸n-ブチル(3量体)4.0ℓを加えて室温で混合し、ひきつづき上記固体生成物(II)10ℓを加えた後110℃に昇温し、3時間反応させた。反応終了後反応混合物を戸過装置で戸過し、戸過残の固体生成物をヘキサン100ℓを用いて

対照例7

(1) 固体生成物(II)の製造

ヒドタルサイト ($\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{10}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 6ℓと三塩化アルミニウム(無水)9ℓを容量60ℓの振動ミル中で2時間混合、粉碎した後、内容物を容量60ℓの焼成反応器に移し120℃で4時間反応させた。冷却後冷却した反応物を再度振動ミルに移して微粉碎し、固体生成物(II)14ℓを得た。

(2) 固体生成物(II)の製造

容量200ℓの攪拌機付反応器に、攪拌下にキシレン30ℓ中に鎖状シメチルポリシロキサン(粘度100センチストックス)3.0ℓ、四塩化チタン15ℓおよびバナジルトリブチラート5.0ℓおよび固体生成物(II)10ℓを同時に加え室温で混合した後150℃で2時間反応させた。反応終了後反応混合物を戸過装置で戸過し、戸過残の固体生成物をヘキサン120ℓを用いて洗浄液中に未反応チタン化合物および未反応ポリシロキサンが検出され

第3表-1 重合条件と結果(一部)

例	(重合) 循環条件				結 果	
	$n-C_8$ 供給量 kg/hr		TEA 供給量 kg/hr		PE収量	E_p
	精製	循環	新規	循環	kg/hr	
対5	180	0.0	080	0.0	28	2910
実5	30	150	020	060	29	4230
対6	180	0.0	080	0.0	28	1920
実6	30	150	020	060	29	2690
対7	180	0.0	080	0.0	28	2170
実7	30	150	020	060	29	3090

註 比: 比較例、 $n-C_8$ 、TEA、PEの意味は第1表と同じ

第3表-2 重合結果(一部)

例	PE10%当使用量		PE 粉末物性			MONOFIL評価	
	n-C ₈	TEA	MI	FR	BD	押出機 負荷	引張機 強度
対5	1837	082	085	27	046	76	7.8
実5	303	020	083	145	046	70	7.8
対6	1837	082	080	100	044	77	7.7
実6	303	020	080	152	044	67	7.6
対7	1837	082	085	29	042	78	8.0
実7	303	020	085	145	041	67	7.9

註 比、 $n-C_8$ 、TEA、PEの意味は上表と同じ

MONOFIL、*、**の意味は第1表-2と同じ

なくなるまで洗浄と戸通をくりかえした。洗浄後の固体生成物はついで減圧乾燥して固体生成物(II)を得た。固体生成物(II)1g中のチタン原子の含有量は3.3%であった。

(3)上記(2)で得た固体生成物(II)を用いる以外は、対照例1と同様にしてポリエチレンの製造を行なった。主な製造条件の一部と結果を第3表に示した。

実施例7

重合溶剤として遠心分離機12で分離された n -ヘキサン、トリエチルアルミニウムおよびスクラバー19で回収された n -ヘキサンを循環して使用することおよび配管2から供給するトリエチルアルミニウム量を0.2 g/hr とする以外は対照例7と同様にしてポリエチレンの製造を行なった。主要な製造条件の一部と結果を第3表に示した。

第3表に明らかなように、 n -ヘキサンとトリエチルアルミニウムの一部分(註 n -ヘキサンの約8.3%、トリエチルアルミニウムの約7.5%)を循環した実施例5~7では、それらの溶媒若しくは有機アルミニウム化合物の大部分が循環されたものであるにも拘らず、夫々対応する対照例より大巾に E_p が増加している。この事実、実施例、対照例共に装置能力をフルに活用しているため、この面では差異があらわれてないが、対照例は、実施例に較べてPE10%当り n -ヘキサン使用量が約6倍、同じくTEA使用量が約4倍という大差になっておられており、しかも得られたポリエチレンの物性についてもFRが高い点(註 これは好ましい効果である)を除けば殆んど差異はない。その上得られたポリエチレンの溶融流動性の一指標である押出機負荷が実施例1~4の場合と同様に対照例に対して約10%前後低下している。以上の事実は、固体生成物(II)の製造に使用した3価金属ハロゲン化合物および2価金属の水

酸化物等の種類および反応方法が個々に異なつてもそれらが本発明の範囲内にあり、かつまた、固体生成物(II)から(II)に至る反応も本発明の範囲内にある限り、エチレンの連続重合における溶媒および有機アルミニウム化合物の循環の効果が維持されることを示している。

4. 図面の簡単な説明

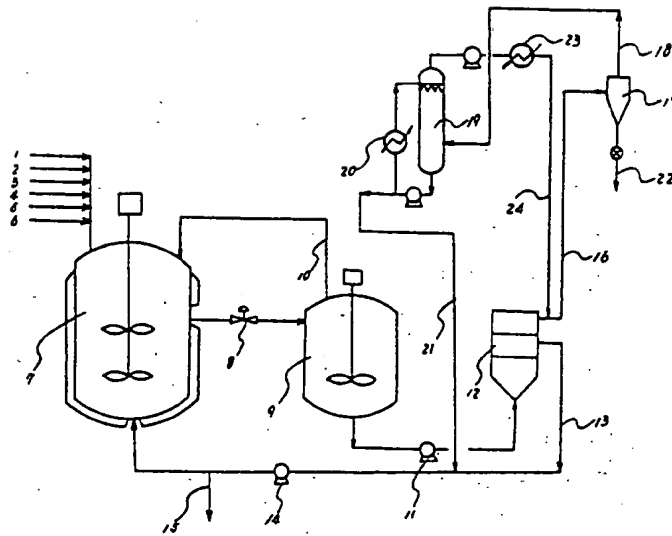
図は、本発明に使用する溶剤循環によるポリエチレンの連続重合装置の工程図である。図において1ないし6は各種反応原料等の供給管、7は重合器、9はフラッシュドラム、10はエチレンおよび水系循環配管、12は遠心分離器、13は溶剤循環配管、16は低沸点ヘキサン乾燥配管、17はサイクロン、18は溶剤回収配管、19はスクラバー、22はポリエチレン収得配管である。

以 上

特許出願人 チ ャ ッ ソ 株 式 会 社

代 理 人 弁 理 士 佐々井 彌 太 郎

同 上 野 中 克 彦



手 続 補 正 書

昭和57年6月25日

特許庁長官 島 田 孝 樹 殿



1. 事件の表示

昭和57年特許願第14562号

2. 発明の名称

ポリエチレンの製造方法

(本日訂正のもの)

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪府大阪市北区中之島三丁目6番32号(〒530)

(207) テッソ株式会社

代表者 野 木 貞 雄

4. 代理人

東京都新宿区新宿2丁目8番1号(〒160)

新宿セブンビル608号室

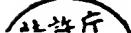
(6601) 弁護士 佐々井 弥太郎

(電話 354-1285)



5. 補正命令の日付

(自発補正)



6. 補正により増加する発明の数

なし

7. 補正の対象

- ① 願 書。
- ② 明細書の「特許請求の範囲」及び「発明の詳細な説明」の各欄。

8. 補正の内容

- ① 願書を添付の訂正願書のように訂正する。
(願書に記載の発明の名称を明細書のそれと一致させました。)
- ② 明細書をつぎのように訂正します。
 - (1) 第24頁最終行の「退却工程」を「造粒工程」に訂正する。
 - (2) 第31頁下から6行目の「および配管15」を削除する。
 - (3) 第32頁1行目の「配管21」を「配管22」に訂正する。
 - (4) 第33頁8行目の「実施例2を」の次に「、」を挿入する。
 - (5) 第49頁9行目の「この面では」を「PE

収量という面では」に訂正する。

特開昭58-132009 (15)

2 添付 領の目録

訂正原

1 通

以 上